



Factores influyentes en la estabilidad a la oxidación del biodiesel. Estudio estadístico

Javier Tarrío-Saavedra *

Jorge López-Beceiro **

Salvador Naya-Fernández *

Carlos Gracia-Fernández ***

José L. Mier-Buenhombre **

Ramón Artiaga-Díaz **

* Universidad de La Coruña. Escuela Politécnica Superior. Departamento de Matemáticas. Tel. +34 981 337400. jtarrío@udc.es, salva@udc.es

** Universidad de La Coruña. Escuela Politécnica Superior. Departamento de Ingeniería Industrial II. jlopezb@udc.es, ilmier@cdf.udc.es, rartiaga@udc.es

*** TAINstruments-Spain. CGracia@tainstruments.com

Recibido: 04/12/09 • Aceptado: 15/03/2010

Influential factors on the oxidation stability of biodiesel: statistical study

ABSTRACT

• In this study the effect of the level of oxygen pressure, the concentration of antioxidant and the type of biodiesel on the oxidative stability of the material have been measured. An experimental design was performed considering two types of biodiesel, various pressures of oxygen and additions of a commercial antioxidant. As a response variable was chosen Oxidation Onset Temperature (OOT), measured by Pressure Differential Scanning Calorimetry (PDSC). It has been found that the design that best fits the data is the replicated main effects model with three treatment factors. The sequence of factors, sorted in descending order according to their influence in the OOT resulted to be: Pressure > Type of biodiesel > Antioxidant. It has been also observed an interaction by mixing 50% by weight of the two types of biodiesel, which produces some deviation from the expected linear behaviour.

• **Key words:** biodiesel, oxidative stability, OOT, experimental design, PDSC.

RESUMEN

En este trabajo se ha cuantificado la influencia que tiene la clase de biodiesel, la presión de oxígeno y la concentración de un antioxidante sobre la estabilidad a la oxidación del biodiesel. Para ello se realizó un diseño experimental considerando dos tipos de biodiesel, distintas presiones de oxígeno y adiciones de un antioxidante comercial. Como variable respuesta se eligió la temperatura de inicio de la oxidación (OOT), evaluada mediante Calorimetría Diferencial de Barrido a Presión (PDSC). Se ha encontrado que el diseño que mejor se ajusta a los datos es el modelo de efectos principales con tres factores tratamiento, replicado. La secuencia de factores, ordenados en orden decreciente según su influencia en el OOT resultó ser: Presión > Tipo de biodiesel > Antioxidante. También se ha observado una interacción al mezclar al 50% en peso los dos tipos de biodiesel, produciéndose cierta desviación del comportamiento lineal esperado.

Palabras e frases clave: biodiesel, estabilidad a la oxidación, OOT, diseño de experimentos, PDSC.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 BIODIESEL

El biodiesel es un biocombustible líquido obtenido a partir de grasas naturales, tales como los aceites vegetales o las grasas animales, a través de procesos de esterificación y transesterificación. La sustancia resultante de estas transformaciones se puede aplicar como sustitutivo parcial de los productos derivados del petróleo. La reacción de los aceites de partida con un alcohol de bajo peso molecular y un catalizador (normalmente hidróxido de sodio), da lugar a ácidos grasos formados por cadenas largas de ésteres monoalquílicos que son muy similares al “diesel” derivado del petróleo. Los biodiesel comerciales más utilizados en la actualidad forman mezclas con otros combustibles. En este trabajo se han estudiado dos tipos de biodiesel puros: el conseguido a partir de soja y el obtenido a partir de aceite de palma. Ambos han ido despertando un interés creciente en España.

Los aceites vegetales están protegidos frente a la oxidación gracias a unos antioxidantes que, precisamente, se eliminan durante el proceso de

obtención del biodiesel. Por esta razón, el biodiesel no es estable, siendo susceptible de oxidarse en mayor o menor medida debido a diversos factores como son la presencia de aire, la temperatura, luz, presencia de hidroperóxidos, catalizadores metálicos e, incluso, antioxidantes (Dunn, 2005; Knothe & Dunn, 2003 y Knothe, 2007). Los productos resultantes de la oxidación del biodiesel pueden llegar a dañar los motores de combustión interna; es por ello esencial controlar su tiempo de almacenamiento. Con objeto de aumentar la resistencia a la autooxidación en los derivados de ácidos grasos, se ha optado recientemente por la adición de antioxidantes naturales, como los tocoferoles, e incluso sintéticos como la ter-butilhidroquinona (TBHQ), el hidroxitolusol butilado (BHT), el propilgalato (PG) y el pirogalol (PY) (Guzman, et al. 2009; Tang, et al. 2008 y Domingos, et al. 2007). En definitiva, la estabilidad frente a la oxidación se convierte en uno de los criterios más importantes para definir la calidad de un biodiesel.

Existen diversos métodos para medir la estabilidad frente a la oxidación de un biodiesel. Entre ellos se encuentran los siguientes:

- El valor de peróxidos (PV) (Dunn, 2005).

El índice de peróxidos es la cantidad (expresada en miliequivalentes de oxígeno activo por kg de grasa) de peróxidos en la muestra que ocasionan la oxidación del yoduro potásico unas condiciones de trabajo descritas en la norma D3703.

- El Oil Stability Index (OSI):

Consiste en hacer pasar burbujas de aire limpio y seco a través de un biodiesel que ha sido previamente calentado a 110°C. Se estima la resistencia a la oxidación midiendo la cantidad de ácidos de cadena corta volátiles, que han resultado de la degradación de los esteres de ácidos grasos. Está incluido en la norma ASTM D6751 (2008).

- El método Rancimat:

Puede considerarse como una modificación del anterior. Se encuentra publicado en el código EN 14112.4 (2003). Mediante este método se expresa la estabilidad a la oxidación en términos de tiempo de inducción (OSI IP) para que aparezcan ácidos orgánicos volátiles.

- Técnicas correspondientes al análisis térmico:

Se han aplicado para estudiar la estabilidad térmica y la estabilidad a la oxidación del biodiesel (Dunn, 2000; Souza, 2007; Chien, 2009 y Dantas, 2007). Presentan las siguientes ventajas:

- a) La realización de los tests a altas temperaturas reduce el tiempo de experimentación a minutos, mientras que el método Rancimat necesita de 3 a 6 horas para completarse.
- b) Se precisa una menor cantidad de muestra.
- c) Se obtiene una mayor precisión y sensibilidad.

Las técnicas de análisis térmico empleadas para medir la estabilidad a la oxidación son: Análisis Termogravimétrico (TGA), Calorimetría diferencial de Barrido (DSC) y PDSC. Mediante TGA se obtiene midiendo (a) el aumento de peso de la muestra debido a la absorción de oxígeno, (b) la temperatura correspondiente al peso máximo y (c) la temperatura al inicio de la oxidación (Van Aardt, et al. 2004).

Las técnicas DSC y PDSC pueden aplicarse al ser la oxidación un proceso exotérmico. La PDSC proporciona resultados en un menor tiempo que la DSC, reduciendo además la evaporación en la muestra. Como ventaja añadida, mediante PDSC se puede estimar la estabilidad a la oxidación bajo presiones semejantes a las de funcionamiento en un motor diesel. Los valores que se determinan para estudiar la estabilidad a la oxidación por DSC y PDSC son el tiempo de inducción de la oxidación (*Oxidation Induction Time*, OIT) y la temperatura de inicio de la oxidación (*Oxidation Onset Temperature*, OOT). Valores altos de ambos parámetros se corresponden con alta estabilidad a la oxidación. Los dos métodos han sido empleados por diversos autores para estudiar la estabilidad a la oxidación del biodiesel (Knothe, 2007; Moser, et al. 2007; Dunn, 2006; Xu, et al. 2007 y Polavka, et al. 2005), encontrándose correlaciones con otros procedimientos (Dunn, 2005 y Tan, 2002).

El OIT se define como el tiempo de oxidación lenta, también llamado tiempo de inducción, que precede a la oxidación rápida. Se calcula siempre en condiciones isotermas y bajo atmósfera de oxígeno de elevada pureza, ya sea a presión ambiente, utilizando un aparato DSC (ASTM E1858, 2008), o a alta presión (ASTM D 6186, 2008) mediante PDSC. Por otro lado, el parámetro OOT mide el grado de estabilidad oxidativa de una sustancia a una velocidad constante de calentamiento, tanto a presión alta como ambiente. Es un método dinámico, no isoterma. El método de cálculo del OOT se encuentra en norma ASTM E2009 (2008).

Mediante el método OOT se obtienen más rápido los valores de estabilidad a la oxidación que por el método OIT (Dunn, 2005). Además, en el caso particular del biodiesel, resulta un método más adecuado debido a que los picos exotérmicos obtenidos por PDSC, mediante el método OIT, resultan demasiado pequeños a alta temperatura, y demasiado anchos a temperaturas más bajas lo que dificulta los cálculos. Sin embargo, si los combustibles a estudiar presentan estabilidades oxidativas similares, el método OOT puede no ser capaz de distinguirlos correctamente (Riesen & Schawe, 2006 y Černý & Zelinka, 2004).

1.2. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

A día de hoy, el diseño de experimentos se ha convertido en una herramienta esencial para el investigador. El control de las fuentes de variación en un proceso cualquiera ayuda a obtener mayor y mejor información acerca del mismo. Gracias a las técnicas estadísticas que esta materia engloba se puede averiguar en qué medida son importantes las distintas

variables en la respuesta estudiada. El análisis de la varianza mediante la tabla ANOVA (con el test F) y la prueba de Tukey son dos de las más utilizadas. Ambas tienen un inconveniente, la necesidad del cumplimiento de ciertas hipótesis de partida: independencia, normalidad y homocedasticidad de los residuos del modelo lineal aplicado (Peña, 2002; Box, et al., 2008 y Maxwell & Delaney, 2004). La tabla ANOVA es capaz, entre otras cosas, de proporcionar información acerca de la variabilidad explicada por cada factor del modelo. Además, mediante la aplicación del test de hipótesis F, se consigue discernir cuáles son aquellos factores que al variarse pueden inducir diferencias significativas en el valor de la respuesta. Se suele aplicar cuando se dispone de una respuesta escalar continua y de variables independientes -factores tratamiento o bloques - discretas; aunque también pueden incluirse covariables (Peña, 2002; Box, et al., 2008 y Hunter, et al. 2005). En este trabajo se ha utilizado un diseño de efectos fijos, que es aquel en donde el investigador controla los niveles de cada factor. Como contraste para hacer las comparaciones entre los distintos factores se ha hecho uso del *test de Tukey* (Maxwell & Delaney, 2004), que es un contraste que permite averiguar cuáles son los niveles que inducen a diferencias significativas en la respuesta y que ha sido aplicado con éxito en trabajos similares (Murano, et al. 2008 y Dunn, 2005).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. MATERIALES

Los biodiesel obtenidos a partir de aceite de soja y de aceite de Palma han sido suministrados por *Entaban Biocombustibles de Galicia, S.A* (Ferrol, España). Ver Tabla 1. Se ha considerado, además, la posibilidad de la adición de antioxidantes. En este caso se ha utilizado el antioxidante comercial *Baynox* (6,6'-Di-tert.-butyl -2,2'-methylene-di-p-kresol disuelto en biodiesel) producido por *Lanxess* y suministrado por *Entaban, SA*. Se han añadido 400ppm a las muestras que, atendiendo al diseño de experimentos, lo han requerido. Esta cantidad es la recomendada por el fabricante para el caso de aceites vegetales con alto contenido en ácidos grasos insaturados y número de yodo mayor que 120.

Determinación	Palma	Soja	Norma
Humedad	216 ppm	193 ppm	EN ISO 12937
Número de neutralización	0.31 mg KOH/g	0.37 mg KOH/g	EN 14104
Contaminación total	4.2 ppm	0.4 ppm	EN 14103
Contenido en éster	97.3%	99.3 %	
Ésteres metílicos de ácido linoléico	1.0%	6.45 %	EN 14111
Índice de yodo	66.1 g I ₂ /100g	124.5 g I ₂ /100g	EN 14105 EN 14106
Glicerol libre	0.003 %	0.002 %	EN 14105
Glicerol Total	0.19 %	0.14 %	EN 14105
Monoglicéridos	0.62 %	0.47 %	EN 14105
Diglicéridos	0.15 %	0.10 %	EN 14105
Triglicéridos	0.05 %	0.003 %	EN 14112
Estabilidad a la oxidación	12.5 h	6.76 h	EN 116
POFF	9 °C	-3 °C	EN 14110
Metanol	0.1 %	0.04 %	ISO 3987
Cenizas sulfatadas	0.002 %	0.003 %	-----
Densidad	872 kg/m ³	877.7 kg/m ³	ISO 3575 EN ISO 12185
Temperatura	21 °C	23 °C	EN ISO 3104
Densidad a 15°C	876.3 kg/m ³	883.5 kg/m ³	EN 14538
Viscosidad a 40°C	4.4 mm ² /s	4.1 mm ² /s	EN 14538
Na+K	< 1 ppm	< 1 ppm	EN 14107
Ca+Mg	< 1 ppm	< 1 ppm	Standard
Fósforo	< 1 ppm	< 1 ppm	EN ISO 12937

Tabla 1: Propiedades y características del biodiesel de palma y de soja

2.2. PROCEDIMIENTO: DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Se han preparado para su estudio muestras de masa comprendida entre 3 y 3.3 mg de dos tipos diferentes de biodiesel: palma y soja. Se propone aplicar un diseño de experimentos replicado con tres factores, elegidos debido a su potencial importancia, posibilidades de medida y al interés de la empresa suministradora:

- Presión, con tres niveles: 3.5 MPa (E 2009), 1.75 MPa y 0.35 Mpa.
- Tipo de biodiesel, con tres niveles: soja, palma y soja-palma (50%-50%).
- Presencia de antioxidante (*Baynox*), con dos niveles: presencia (400 µg/g) o ausencia.

Los factores se incluyen en el modelo como variables cualitativas para estudiar el efecto del cambio de nivel, en cada uno, sobre la respuesta. Se ha realizado un análisis multifactorial de la varianza para OOT con el fin de descubrir qué factores provocan efectos estadísticamente significativo en OOT.

Se fija un nivel de significación de 0.05.

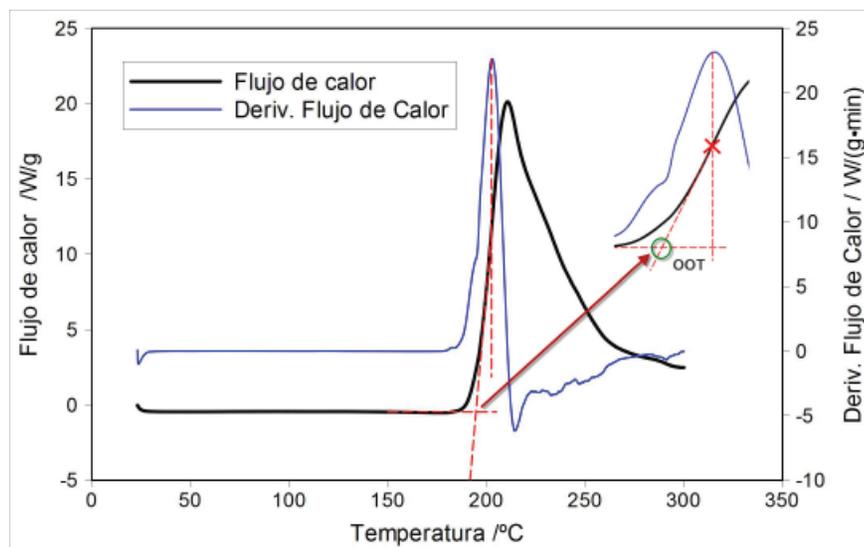


Figura 1: Obtención del OOT

2.3. OBTENCIÓN DE DATOS

La experimentación ha sido llevada a cabo en un calorímetro TA Instruments MDSC Q-2000 con célula de presión. Tanto los experimentos PDSC como la calibración del aparato, se han realizado de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM E2009 (2008). Las muestras de biodiesel obtenidas se han depositado convenientemente dentro de cápsulas tipo T-zero, cápsulas que posteriormente se han colocado en la célula de presión del calorímetro. Se han calentado las muestras desde temperatura ambiente a 270°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, teniendo en cuenta las recomendaciones para la obtención de un mejor pico de oxidación (Riesen & Schawe, 2006). El caudal de oxígeno en todas las muestras ha sido de 50 ml/min. Con el fin de completar la experimentación y evaluar el efecto de la presión sobre el OOT, se han propuesto experimentos a 3.5, 1.75 y 0.35 MPa. Se obtiene como resultado una señal de flujo de calor PDSC a partir de la cual es posible calcular el parámetro OOT (temperatura a la cual se observa un aumento brusco en la velocidad de oxidación).

Para el cálculo de la OOT según la norma E2009 se ha utilizado el software Universal Analysis suministrado por la empresa TA. La norma determina que el OOT se corresponde con la temperatura asignada al punto de corte entre la tangente a la curva de flujo de calor en el punto de máxima pendiente y la tangente a la misma curva justo antes de producirse el pico correspondiente a la oxidación (que coincide con la línea base). Ver Figura 1.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se observa que la estabilidad a la oxidación resulta mayor para el biodiesel de palma. Además también se intuye cierta influencia en el aumento de la estabilidad (OOT) mediante la adición de antioxidante a esta presión. Ahora cabría preguntarse si estas diferencias son realmente significativas o responden únicamente al error experimental. La respuesta puede conseguirse mediante la aplicación de las herramientas estadísticas de Diseño de Experimentos (Peña, 2002; Box, et al., 2008 y Hunter, et al. 2005).

Para poder llegar a estas conclusiones, se ha definido un factor bloque con dos niveles (Box, et al., 2008): primera toma de datos y réplica. La segunda tanda de ensayos se ha realizado con un retraso

con respecto a la primera. Una diferencia de pocos días en la toma de muestras puede influir de manera apreciable en los valores de la respuesta (OOT), así como la cantidad de muestra y de la posición de la misma dentro de la celda del calorímetro. El análisis del factor bloque así definido permite estudiar si es significativo o no el efecto tiempo. Los datos experimentales aparecen en la Tabla 2.

El modelo resultante es análogo al de un diseño de cuatro vías de efectos principales con una sola réplica (Peña, 2002):

$$y_{ijkh} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \delta_k + \theta_h + \varepsilon_{ijkh}$$

Donde y_{ijkh} es el OOT evaluado en el tipo i -ésimo, en el nivel j -ésimo del factor Baynox, en el nivel de presión k -ésimo y en la h -ésima réplica ($h = 1, 2$); μ denota la estabilidad a la oxidación media y α_i , β_j , δ_k y θ_h los efectos diferenciales (respecto a la media) en la respuesta OOT de los distintos niveles de cada factor o bloque.

Se ha propuesto hacer un análisis de la varianza para comprobar qué factores inducen diferencias significativas sobre la respuesta. Para ello se ha utilizado los paquetes estadísticos SPSS y R.

Seguidamente se muestran los conceptos de suma de cuadrados debidos a cada factor tratamiento (o, si es el caso, bloque), SCT, y la suma de cuadrados residual del modelo (indicador de la información o varianza no explicada por el modelo empleado), SCR. Si estas expresiones se dividen por los grados de libertad correspondientes, se obtienen las sumas de cuadrados medios, SCTM y SCRm (coincide con la varianza residual), imprescindibles para el cálculo del test F (Tabla 3). Mediante este último, se da una medida de la importancia de cada factor en la variación de la respuesta (OOT) (Box, et al., 2008 y Peña, 2002):

OOT	Presión	Bainox	Tipo	Medida	OOT	Presión	Bainox	Tipo	Medida
184.0	3.5	0	Palma	1	184.2	3.5	0	Palma	2
187.5	1.75	0	Palma	1	187.2	1.75	0	Palma	2
194.8	0.35	0	Palma	1	194.5	0.35	0	Palma	2
188.2	3.5	400	Palma	1	188.9	3.5	400	Palma	2
191.9	1.75	400	Palma	1	193.6	1.75	400	Palma	2
199.5	0.35	400	Palma	1	199.3	0.35	400	Palma	2
172.8	3.5	0	Soja	1	173.2	3.5	0	Soja	2
177.3	1.75	0	Soja	1	177.3	1.75	0	Soja	2
182.2	0.35	0	Soja	1	181.4	0.35	0	Soja	2
176.9	3.5	400	Soja	1	177.1	3.5	400	Soja	2
179.8	1.75	400	Soja	1	180.0	1.75	400	Soja	2
184.5	0.35	400	Soja	1	186.0	0.35	400	Soja	2
184.5	0.35	0	Palma-Soja	1	185.0	0.35	0	Palma-Soja	2
181.1	1.75	0	Palma-Soja	1	180.2	1.75	0	Palma-Soja	2
176.9	3.5	0	Palma-Soja	1	176.6	3.5	0	Palma-Soja	2
191.9	0.35	400	Palma-Soja	1	191.6	0.35	400	Palma-Soja	2
185.6	1.75	400	Palma-Soja	1	185.2	1.75	400	Palma-Soja	2
179.9	3.5	400	Palma-Soja	1	181.9	3.5	400	Palma-Soja	2

Tabla 2: Valores de la respuesta (OOT) para cada tratamiento estudiado

	Suma de cuadrados	Suma de cuadrados medios	F
Factor tratamiento	$SCT = \sum_{i=1}^I \sum_{t=1}^{n_i} (\bar{y}_{i.} - \bar{y})^2 \quad (1)$	$SCTM = \frac{1}{I-1} \sum_{i=1}^I \sum_{t=1}^{n_i} (\bar{y}_{i.} - \bar{y})^2 \quad (3)$	$\frac{SCTM}{SCRM}$
Residuos del modelo	$SCR = \sum_{i=1}^I \sum_{t=1}^{n_i} (y_{it} - \bar{y}_{i.})^2 \quad (2)$	$SCRM = \frac{1}{N-I} \sum_{i=1}^I \sum_{t=1}^{n_i} (y_{it} - \bar{y}_{i.})^2 \quad (4)$	

Tabla 3: Extracto de la tabla ANOVA

$$R^2 = \frac{SCT}{SCT + SCR} = \frac{\text{Varianza Explicada}}{\text{Varianza Total}} \quad (5)$$

Dividiendo la expresión (6) por SCT_{total} corregida se obtienen los coeficientes de determinación parciales (Peña, 2002):

El cálculo de los coeficientes de determinación o porcentaje de variabilidad en el OOT achacable a cada factor (5) indica que el factor bloque, es decir, el tiempo en el que se realiza la experimentación, no tiene efecto significativo en el OOT (además $p\text{-valor}=0.49>0.05$). De hecho, este factor representaría tan sólo el 0.03% de la variabilidad de la respuesta, porcentaje despreciable por sí mismo y en comparación con la variabilidad explicada, correspondiente a los demás factores del modelo (Expresión 6, Tabla 4).

$$SC \text{ Total corregida} = SC \text{ Tipo} + SC \text{ Baynox} + SC \text{ Presión} + SC \text{ Réplica} + SC \text{ Error} \tag{6}$$

$$1 = \frac{900.94}{1662.9} + \frac{182.70}{1662.9} + \frac{554.18}{1662.9} + \frac{0.42}{1662.9} + \frac{24.66}{1662.9} =$$

$$= R^2(\text{tipo}) + R^2(\text{Baynox}) + R^2(\text{Presión}) + R^2(\text{Réplica} - \text{Bloque}) + R^2(\text{error}) =$$

$$= 0.5418 + 0.1099 + 0.3333 + 0.0003 + 0.0148$$

Respuesta:	OOT	R ² -ajustado = 0.9821			
	Grados de Libertad	Suma de Cuadrados	Suma de Cuad. Medios	Valor del Test F	Significación (P-valor)
Presión	2	554.18	277.09	325.91	< 2.2e-16
Tipo	2	900.94	450.47	529.84	< 2.2e-16
Baynox	1	182.70	182.70	214.89	6.068e-15
Bloque(Medida)	1	0.42	0.42	0.50	0.49
Residuos	29	24.66	0.85		

Tabla 4: Tabla ANOVA del modelo con 3 factores tratamiento y un factor bloque

3.1. MODELO COMPLETO CONTRES FACTORES TRATAMIENTO

A la vista de los resultados del primer diseño, se ha considerado oportuno proponer un modelo factorial con tres factores tratamiento, 3x3x2, replicado. La ventaja de este segundo modelo es que se dispone de suficientes grados de libertad para el estudio de interacciones (Box, et al., 2008 y Peña, 2005).

El modelo matemático resultante es análogo al de un diseño completo de tres vías replicado (Peña, 2002):

$$y_{ijkl} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + (\alpha\delta)_{ik} + (\beta\delta)_{jk} + (\alpha\beta\delta)_{ijk} + \varepsilon_{ijkl}$$

y_{ijkl} : respuesta (OOT) evaluada en el tipo i -ésimo, en el nivel j -ésimo del factor. Baynox, en el nivel de presión k -ésimo y en la t -ésima réplica ($t = 1, 2$).

μ : estabilidad a la oxidación media.

α_i : efecto diferencial (respecto a la media μ) en la respuesta OOT del tipo de biodiesel i -ésimo.

β_j : efecto diferencial en la respuesta OOT de la adición o no de antioxidante al biodiesel, el efecto del nivel j -ésimo del factor Baynox.

δ_k : efecto diferencial en la respuesta OOT del nivel de presión k -ésimo.

$\alpha\beta_{ij}$: efecto de la interacción entre el i -ésimo tipo de biodiesel y el j -ésimo nivel del factor Baynox.

$\alpha\delta_{ik}$: efecto de la interacción entre el i -ésimo tipo de biodiesel y el k -ésimo nivel del factor Presión.

$\beta\delta_{jk}$: efecto de la interacción entre el j -ésimo nivel de Baynox y el k -ésimo nivel del factor Presión.

ε_{ijkl} : parte de la respuesta y_{ijkl} no explicada por el modelo o residuos han de ser independientes entre sí, idénticamente distribuidos según una $N(0, \sigma)$ y homocedásticos.

Se han obtenido los estimadores, por mínimos cuadrados, de los parámetros arriba mencionados, aplicando las restricciones pertinentes

$$\sum \alpha_i = \sum \beta_j = \sum \delta_k = \sum \sum (\alpha\beta)_{ij} = \sum \sum (\alpha\delta)_{ik} = \sum \sum (\beta\delta)_{jk} = \sum \sum \sum (\alpha\beta\delta)_{ijk} = 0:$$

$$\hat{\mu} = \bar{y}_{....}$$

$$\hat{\alpha}_i = \bar{y}_{i...} - \bar{y}_{....}, \text{ para todo } i.$$

$$\hat{\beta}_j = \bar{y}_{.j.} - \bar{y}_{....}, \text{ para todo } j.$$

$$\hat{\delta}_k = \bar{y}_{..k} - \bar{y}_{....}, \text{ para todo } k.$$

$$(\hat{\alpha\beta})_{ij} = \bar{y}_{ij..} - \bar{y}_{i...} - \bar{y}_{.j.} - \bar{y}_{....}, \text{ para todo } i \text{ y } j.$$

$$(\hat{\alpha\delta})_{ik} = \bar{y}_{i.k.} - \bar{y}_{i...} - \bar{y}_{..k} - \bar{y}_{....}, \text{ para todo } i \text{ y } k.$$

$$(\hat{\beta\delta})_{jk} = \bar{y}_{.jk.} - \bar{y}_{.j.} - \bar{y}_{..k} - \bar{y}_{....}, \text{ para todo } j \text{ y } k.$$

$$(\hat{\alpha\beta\delta})_{ijk} = \bar{y}_{ijk.} - \bar{y}_{i...} - \bar{y}_{.j.} - \bar{y}_{..k} - \bar{y}_{....}, \text{ para todo } i, j \text{ y } k.$$

Siguiendo las indicaciones de Box (Box, et al., 2008) y el principio de Pareto, se desestima el estudio de interacciones de tercer orden.

Respuesta:	OOT	R ² -ajustado = 0.9898			
	Grados de Libertad	Suma de Cuadrados	Suma de Cuad. Medios	Valor del Test F	Significación (Pr(>F))
Presión	2	554.18	277.09	572.6056	<2.2e-16
Tipo	2	900.94	450.47	930.8888	<2.2e-16
Baynox	1	182.7	182.7	377.5469	2.44e-15
Presion:Tipo	4	6.72	1.68	3.4723	0.024144
Presion:Baynox	2	1.42	0.71	1.4678	0.252139
Tipo:Baynox	2	6.29	3.15	6.4997	0.006053
Residuos	22	10.65	0.48		

Tabla 5: Tabla ANOVA del modelo completo con tres factores tratamiento

Seguidamente se analizan los diferentes coeficientes de determinación a partir de la tabla ANOVA (Tabla 5):

$$R^2(\text{tipo}) + R^2(\text{Baynox}) + R^2(\text{Presión}) + R^2(\text{Presión} * \text{Baynox}) +$$

$$R^2(\text{Presión} * \text{Tipo}) + R^2(\text{Tipo} * \text{Baynox}) + R^2(\text{error}) =$$

$$0.5418 + 0.1099 + 0.3333 + 0.0009 + 0.004 + 0.0038 + 0.0064$$

La variabilidad de OOT explicada por cada una de las interacciones ha resultado ser de menor valor que la variabilidad no explicada o error del modelo, 0.67%. Por consiguiente, se concluye que las interacciones no influyen significativamente en el valor de la respuesta (OOT).

Como consecuencia de estos últimos razonamientos, se ha ensayado el modelo de efectos principales.

3.2. MODELO DE EFECTOS PRINCIPALES CON TRES FACTORES TRATAMIENTO

El modelo matemático resultante es análogo al de un diseño completo de tres vías con dos réplicas (Peña, 2002): $y_{ijkt} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \delta_k + \varepsilon_{ijkt}$, donde cada sumando ya ha sido anteriormente definido.

Es importante destacar que se ha aleatorizado el diseño con el objeto de borrar posibles relaciones de dependencia temporal. Esta podría invalidar el uso de las pruebas F y Tukey (Box, et al., 2008; Peña, 2002).

La Tabla 6 representa la tabla de análisis de la varianza, ANOVA, para el modelo de efectos principales de tres vías, dos veces replicado. Mediante la inspección de la misma se ha de poder establecer conclusiones tales como qué factores inducen diferencias significativas en la respuesta (OOT) y qué factores son susceptibles de explicar el modelo (Box, et al., 2008; Peña, 2002 y Maxwell & Delaney, 2004).

Se observa que el coeficiente de determinación correspondiente al modelo de efectos principales es $R^2 = 0.982$. El valor es muy alto, por lo tanto se infiere que el

modelo de efectos principales explica convenientemente la variabilidad de los datos. Considerando además que el coeficiente de determinación del modelo completo era de $R^2 = 0.9898$, se concluye que, siendo la diferencia entre los dos coeficientes ínfima, no se pierde una información apreciable al pasar del modelo completo al de efectos principales.

Las diferencias en la respuesta, debidas a todos los factores, han resultado altamente significativas (p-valor $\approx 0 < 0.05$). Por otra parte, la suma de cuadrados debida a cada uno de los factores son todas del mismo orden de magnitud dando lugar a coeficientes de determinación parcial similares y lo suficientemente importantes como para explicar una parte considerable de la varianza de los datos.

	Grados de Libertad	Suma de Cuadrados	Suma de Cuad. Medios	Valor del Test F	Significación (Pr(>F))
Presión	2	554.18	277.09	331.47	<2.2e-16
Tipo	2	900.94	450.47	538.88	<2.2e-16
Baynox	1	182.7	182.7	218.56	2.58E-15
Residuos	30	25.08	0.84		

Tabla 6: Tabla ANOVA del modelo efectos principales de tres vías ($R^2=0.985$ y R^2 corregido=0.982)

Una vez aceptado el modelo de efectos principales, el siguiente paso es hallar su forma funcional. La respuesta OOT queda definida como sigue, en función de las variables dummy resultantes:

	Estimación	Error estándar	Valor t	Pr(> t)
(Intercept)	193.9667	0.3733	519.65	<2.0e-16
Presion1.75	-5.7083	0.3733	-15.29	1.05e-15
Presion3.5	-9.55	0.3733	-25.59	<2.0e-16
50%Soja	-7.7667	0.3733	-20.81	<2.0e-16
100%Soja	-12.0917	0.3733	-32.4	<2.0e-16
Baynox400	4.5056	0.3048	14.78	2.58e-15

Tabla 7: Estimación de los parámetros del modelo efectos principales con tres factores

$$OOT_{Ajustado} = 193.9667 - 5.7083 \cdot Presion1.75 - 9.55 \cdot Presion3.5 - 7.7667 \cdot 50\%Soja - 12.0917 \cdot 100\%Soja + 4.5056 \cdot Baynox400$$

50%Soja = 1 si la respuesta se toma con un biodiesel al 50% de Soja, y 50%Soja = 0 en otro caso.
100%Soja = 1 si la respuesta se toma con un biodiesel de tipo Soja, y 100%Soja = 0 en otro caso.
Baynox400 = 1 si la respuesta se toma con adición de Baynox, y Baynox400 = 0 en otro caso.
Presion1.75 = 1 si la respuesta se toma a 1.75 MPa, y Presion1.75 = 0 en otro caso.
Presion3.5 = 1 si la respuesta se toma a 3.5 MPa, y Presion3.5 = 0 en otro caso.

Según la Tabla 6 y la Tabla 7, se han ordenado los factores según su influencia en el valor de la respuesta: Tipo > Presión > Baynox, ordenados por variabilidad explicada (R^2) $0.54 > 0.33 > 0.11$.

Una vez estimados los parámetros, se ha juzgado necesario verificar las hipótesis del modelo. Sin su cumplimiento, los resultados de significación no tendrían validez.

Se verifica la normalidad usando para ello el gráfico Q-Q para los residuos (Figura 2). Se puede observar que los puntos se van situando en torno a la recta marcada y siempre dentro del intervalo de confianza dibujado (Peña, 2002 y Maxwell & Delaney, 2004). Por otro lado, la aplicación del test de Shappiro-Wilks sobre los residuos arroja un p-valor = 0.1090 > 0.05 (Shapiro & Wilk, 1965 y Maxwell & Delaney, 2004). En conclusión, se ha mostrado factible aceptar la hipótesis de normalidad. Como se ha indicado, las pruebas y los intervalos se han construido para un nivel de significación del 5%.

Se acepta la hipótesis de homocedasticidad o de varianzas iguales al observar los resultados del test de Breusch-Pagan (Breusch & Pagan, 1979), p-valor = 0.5131 > 0.05. Adicionalmente, se comprueba que los residuos del modelo, en valor absoluto, no dependen linealmente de los factores (la prueba F, siendo los residuos la respuesta, conduce a un p-valor = 0.1496 > 0.05).

Se acepta la hipótesis de independencia de los residuos al observar los resultados de la Figura 3, del test de rachas y de Ljung-Box. La Figura 3 representa el valor de las correlaciones entre los distintos valores de los residuos. Como las barras se sitúan siempre dentro de las bandas de confianza, se acepta la hipótesis de independencia (Peña,

2005). Idéntico resultado se consigue mediante la aplicación del test de rachas a partir de la mediana, p-valor = 0.612 > 0.05 (Cao, et al. 2001), y del test de Ljung-Box para todos los retardos, p-valores > 0.05 (Peña, 2005 y Ljung & Box, 1978).

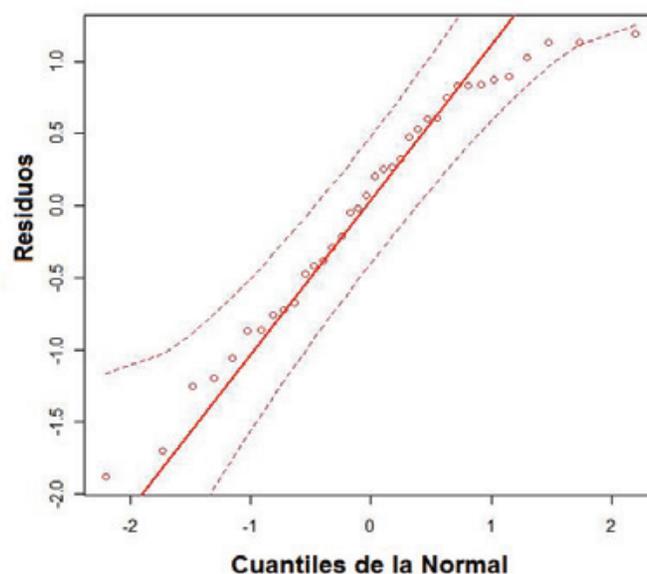


Figura 2: QQ plot para los residuos del modelo

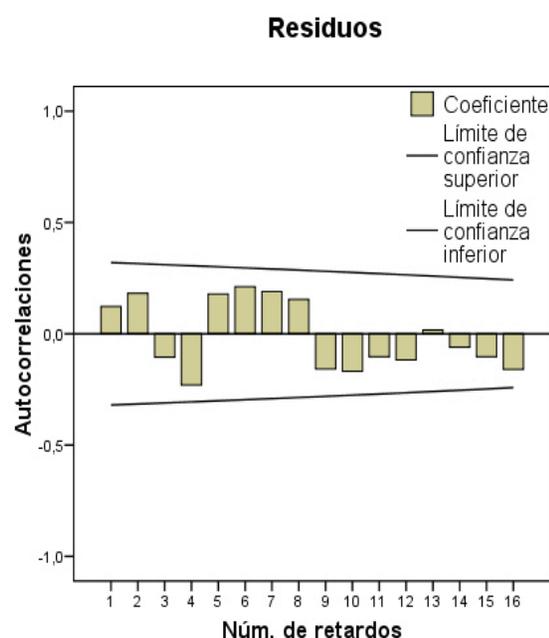


Figura 3: Pruebas de independencia: autocorrelaciones de los residuos, incluyendo intervalos de confianza

El cumplimiento de las hipótesis de partida habilita el empleo del test F, que entra a formar parte de la tabla ANOVA.

Gracias al test F se sabe que al menos un nivel de cada factor provoca diferencias significativas en el valor de OOT. ¿Cuáles son esos niveles? La respuesta estadística la da el estudio de comparaciones múltiples. Al cumplirse las hipótesis, el *test de Tukey* es el más indicado para comparaciones “pairwise” (Maxwell & Delaney, 2004). El test ha mostrado que cualquier cambio de nivel de Presión o Tipo provoca valores significativamente diferentes en la respuesta (OOT). De hecho, todas las comparaciones, dos a dos, han resultado altísimamente significativas. Ver Tablas 8 y 9.

TIPO	N	Subconjunto		
		1	2	3
Soja	12	179.02		
Palma - Soja	12		183.37	
Palma	12			191.12
Significación		1.00	1.00	1.00

PRESIÓN	N	Subconjunto		
		1	2	3
0.35	12	180.05		
1.2	12		183.87	
3.5	12			189.60
Significación		1.00	1.00	1.00

Tablas 8 y 9: Subconjuntos homogéneos para los factores Tipo y Presión. Obtenidos mediante la aplicación del test de Tukey (con $\alpha=0.05$)

Gracias a los gráficos de perfil, se observa la tendencia de la respuesta del modelo con respecto a cada uno de los factores por separado (Figura 4a, b y c). Gracias también al análisis de Diseño de experimentos se ha demostrado que la tendencia es real y no sólo obedece al error experimental observado.

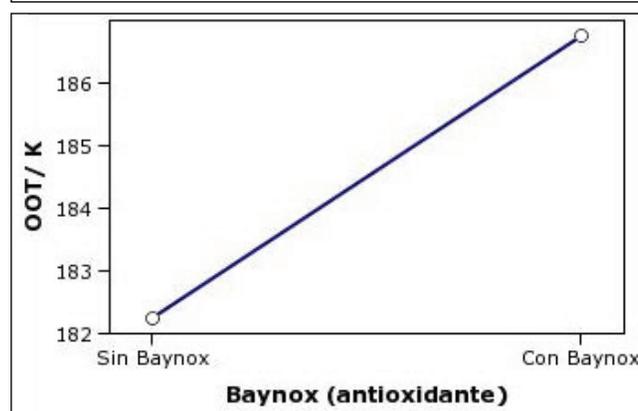
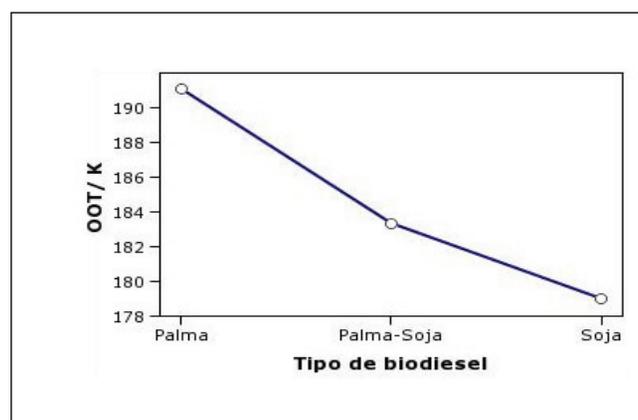
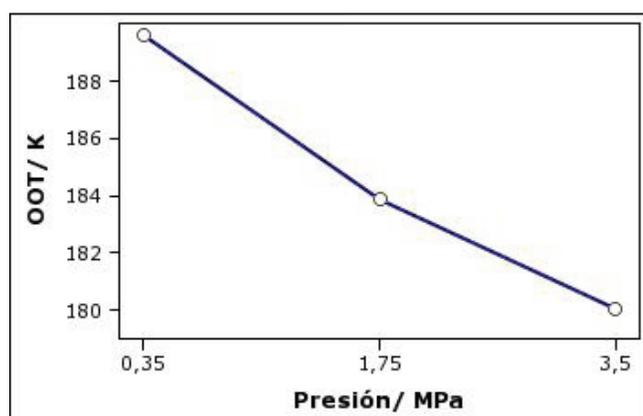


Figura 4a, 4b y 4c: Gráficos de perfil de OOT para el factor Presión, Tipo y Baynox

Por último, se ha estudiado la existencia o no de una sinergia significativa al mezclar los dos tipos de biodiesel. Para tal fin, se ha aplicado un modelo lineal a los datos correspondientes a las medias marginales para cada nivel del factor Tipo de biodiesel. La predicción del modelo para el nivel mezcla Palma-Soja al 50% en peso no se encuentra dentro del intervalo de confianza de la media marginal para dicho nivel, en consecuencia se puede considerar que el hecho de mezclar los dos tipos de biodiesel al 50% en peso produce un efecto significativo sobre la respuesta a un nivel de confianza del 95% (Figura 5). El valor medio de OOT para la mezcla, promediando todos los niveles de los factores Presión y Baynox, es ligeramente inferior al predicho por el modelo lineal; existe por tanto una interacción entre los dos tipos de biodiesel aparte de la mezcla en sí.

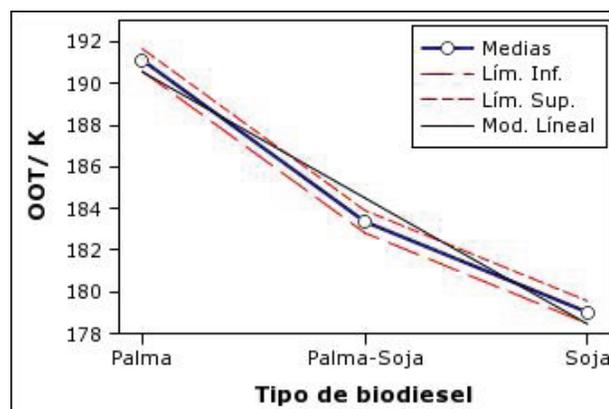


Figura 5: Medias de OOT por nivel de Tipo de biodiesel

Sin embargo, la interacción observada tiene una magnitud relativamente pequeña, medida en términos de diferencias en OOT.

4. CONCLUSIONES

1. Se ha encontrado que el diseño que mejor se ajusta a los datos es el modelo de efectos principales con tres factores tratamiento replicado.
2. Se ha cuantificado el efecto de la presión de oxígeno. Su incremento provoca que el biodiesel arda a menor temperatura.
3. Se ha cuantificado el efecto del antioxidante. Su empleo incrementa la estabilidad a la oxidación.
4. El biodiesel obtenido a partir del aceite de palma presenta una mayor estabilidad a la oxidación que el obtenido a partir de soja.
5. La secuencia de factores, ordenados por orden decreciente según su influencia en el OOT es: Tipo > Presión > Baynox.
6. Se ha observado una cierta interacción al mezclar los dos tipos de biodiesel, provocando efectos en la respuesta ligeramente diferentes a los esperados para una relación lineal.

5. AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido realizado con la financiación aportada por el proyecto MTM2008-00166.

Los autores agradecen a la empresa Entaban, biocombustibles de Galicia, S.A las muestras suministradas, así como la financiación aportada por el proyecto MTM2008-00166.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Dunn R O. "Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel)". *Fuel processing technology*. 2005, Vol. 86, p. 1071-1085.
2. Knothe G, Dunn R. "Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals". *J American Oil Chemists Society*. 2003, Vol. 80, p. 1021-1026.
3. Knothe G. "Some aspects of biodiesel oxidative stability". *Fuel Processing Technology*. 2007, Vol. 88, 7, p. 669-677.
4. Guzman R, Tang H, Salley S, Ng K Y S. "Synergistic effects of antioxidants on the oxidative stability of soybean oil- and poultry fat-based biodiesel". *J American Oil Chemists Society*. 2009, Vol. 86, p. 459-467.
5. Tang H, Wang A, Salley S, Ng K Y S. "The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel". *J American Oil Chemists Society*. 2008, Vol. 85, p. 373-382.
6. Domingos A K, Saad E B, Vechiatto W W D, et al. "The influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (biodiesel)". *J Brazilian Chemical Society*. 2007, Vol. 18, p. 416-423.
7. ASTM. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. D6751-08. Annual Book of ASTM Standards, ASTM Internacional, West Conshohocken, PA, 2008.
8. "Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)". BS EN 14112:2003.
9. Dunn R O. "Analysis of oxidative stability of methyl soyate by pressurized-differential scanning calorimetry". *Transactions of the ASAE*. 2000, Vol. 43, p. 1203-1208.
10. Souza A G, Danta H J, Silva M C D et al. "Thermal and kinetic evaluation of cottonseed oil biodiesel". *J Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007, Vol. 90, p. 945-949.
11. Chien Y C, Lu M, Chai M, et al. "Characterization of biodiesel and biodiesel particulate matter by TG, TG-MS, and FTIR". *Energy & Fuels*. 2009, Vol. 23, p. 202-206.
12. Dantas M B, Conceicao M M, Fernandes V J, et al. "Thermal and kinetic study of corn biodiesel obtained by the methanol and ethanol routes". *J Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007 Vol. 87, p. 835-839.
13. Moser B R, Haas M J, Winkler J K, et al. "Evaluation of partially hydrogenated methyl esters of soybean oil as biodiesel". *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2007, Vol. 109, pp. 17-24.
14. Van Aardt M, Duncan S E, Long T E, et al. "Effect of antioxidants on oxidative stability of edible fats and oils: thermogravimetric analysis". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2004, Vol. 52, 2004, p. 587-591.
15. Dunn R O. "Oxidative stability of biodiesel by dynamic mode pressurized-differential scanning calorimetry (P-DSC)". *Transactions of the ASABE*. 2006, Vol. 49, p. 1633-1641.
16. Xu Y X, Hanna M A, Josiah S J. "Hybrid hazelnut oil characteristics and its potential oleochemical application". *Industrial Crops and Products*. 2007, Vol. 26, p. 69-76.
17. Polavka J, Paligová J, Cvengros J, et al. "Oxidation stability of methyl esters studied by differential thermal analysis and rancimat". *American Oil Chemists' Society*. 2005, Vol. 82, p. 519-524.
18. Tan C P, Che Man Y B, Selamat J, et al. "Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods". *Food Chem*. 2002, Vol. 76, p. 385-389.
19. ASTM. Standard Test Method for Determining Oxidation Induction Time of Hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry. E1858-08. Annual Book of ASTM Standards, ASTM Internacional, West Conshohocken, PA, 2008.
20. ASTM. Standard Test Method for Oxidation Induction Time of Lubricating Oils by Pressure Differential Scanning Calorimetry (PDSC). D6186-08. Annual Book of ASTM Standards, ASTM Internacional, West Conshohocken, PA, 2008.
21. ASTM. Standard Test Method for Oxidation Onset Temperature of Hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry. E2009-08. Annual Book of ASTM Standards, ASTM Internacional, West Conshohocken, PA, 2008.
22. Riesen R, Schawe E K. "Description of the O2 pressure influence on the oxidation time of motor oils". *J Thermal Analysis and Calorimetry*. 2006, Vol. 83, p. 157-161.
23. Cerný J, Zelinka M. "Oxidation Stability of lubricants measured by a PDSC technique". *Petroleum & Coal*. 2004, Vol. 46, p. 56-62.
24. Peña Daniel. *Regresión y diseño de experimentos*. Madrid: Alianza Editorial, 2007, 744p. ISBN: 84-206-8695-6. p. 50, 61-67, 117-128, 314-317.
25. Box G E, Hunter J S, Hunter W G. *Estadística para investigadores: diseño, innovación y descubrimiento*. Mores X T (trad.). 2ª edición, Barcelona: Editorial Reverté, 2008, 639p. ISBN: 978-84-291-5044-5. p. 92-94, 133-156.
26. Maxwell Scott E, Delaney Harold D. (2004). *Designing experiments and analyzing data. A model comparison perspective*. 2ª edición, Mahwah, New Jersey: Lawrence Erlbaum Associates, 2004, 868p. ISBN 0-8058-3718-3. p. 83-85, 110-121, 193-221, 353-390.
27. Hunter J S. "Diseño y análisis de experimentos". En: Juran J M y Gryna M (2001). *Manual de control de calidad*. Volumen II. Vallhorat Bou J M (trad.). Madrid: McGraw-Hill, 1993. Cap. 26.
28. Murano Y, Funabashi T, Sekine S, Takeuchi H. "Improvement in storage stability of fish fillet using dietary soybean phospholipids". *Food Sci. Technol. Res*. 2008, Vol. 14, p. 55-61.
29. Shapiro S S, Wilk M B. "An analysis of variance test for normality (complete samples)". *Biometrika*. 1965, Vol. 52, núm. 3/4, p. 591-611.
30. Breusch T S, Pagan A R. "Simple test for heteroscedasticity and random coefficient variation". *Econometrica (Econometric Society)*. 1979, Vol. 47, núm. 5, p. 1287-1294.
31. Cao Ricardo, Francisco M, Naya S, et al. *Introducción a la estadística y sus aplicaciones*. Madrid: Pirámide, 2001, 658p. ISBN: 84-368-1543-2. p. 526-527, 536-540.
32. Peña Daniel. *Análisis de series temporales*. Madrid: Alianza Editorial, 2005, 591p. ISBN: 84-206-9128-3. p. 314-317.
33. Ljung G M, Box G E P. "On a Measure of a Lack of Fit in Time Series Models". *Biometrika*. 1978, Vol. 65, p. 297-303.